

Drop

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 1999 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04222497

PRODUCTION OF HIGHLY STABLE NON-AQUEOUS DISPERSION OF  
PERFLUOROALKYL  
GROUP-CONTAINING COPOLYMER AND WATER-REPELLENT AND OIL-  
REPELLENT AGENT

PUB. NO.: 05-214197 [JP 5214197 A]

~~PUBLISHED: August 24, 1993 (19930824)~~

INVENTOR(s): SUZUKI YASUYUKI

HIDAKA HIROYUKI

APPLICANT(s): DAINIPPON INK & CHEM INC [000288] (A Japanese Company or  
Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 04-015838 [JP 9215838]

FILED: January 31, 1992 (19920131)

## ABSTRACT

PURPOSE: To obtain the subject non-aqueous dispersion of copolymer usable as a solvent type water-repellent and oil-repellent agent by polymerizing a perfluoroalkyl group-containing acrylate and a long chain alkyl group-containing (meth)acrylate as essential components and subsequently quenching the copolymerization solution to a specific temperature.

CONSTITUTION: A perfluoroalkyl group-containing acrylate and a long chain alkyl group-containing (meth)acrylate such as stearyl methacrylate as essential components are copolymerized in a solvent such as toluene and subsequently quenched from 70 deg.C to 30 deg.C at a cooling rate of 30 deg.C/min to obtain the highly stable non-aqueous dispersion of perfluoroalkyl group-containing copolymer having a solid content of 15%.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-214197

(43)公開日 平成5年(1993)8月24日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 33/16	L J F	7921-4 J		
C 0 9 K 3/18	1 0 2	8318-4H		
	1 0 3	8318-4H		
D 0 6 M 15/277				

D 0 6 M 15/ 277

審査請求 未請求 請求項の数4(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平4-15838

(22)出願日 平成4年(1992)1月31日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 鈴木 保之

大阪府和泉市池田下町1779-3 ファミリー  
プラザ光明池 3-516

(72)発明者 日高 博幸

大阪府泉大津市東助松町3-3-31 喜松  
寮

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 高度な安定性を有するパーフルオロアルキル基含有共重合体非水分散液の製造方法及び撥水撥油剤

(57)【要約】

【目的】 溶剤型撥水撥油剤として使用可能な高度な安定性を有するパーフルオロアルキル基含有共重合体非水分散液を提供する。

【構成】 下記パーフルオロアルキル基含有アクリレートF-3とステアリルメタクリレート等とを、トルエン中70℃で10時間共重合反応せしめ、トルエンを更に加えて70℃より30℃/分の速度で30℃まで急冷することにより固形分15%の高度な安定性を有する非水分散液を得た。次いでミネラルターペンで固形分0.5%に希釈して、これをポリエステル織物に含浸乾燥したのち、キュアすることにより撥水撥油処理する(実施例1)。

F-3:  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$

(n=5-11, n<sub>av</sub>=9)

【効果】 オゾン層を破壊することなく、撥水撥油性に優れる溶剤型撥水撥油剤として使用可能な高度な安定性を有する非水分散液が得られた。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 パーフルオロアルキル基含有アクリレート（I）および長鎖アルキル基含有（メタ）アクリレート（II）を必須成分として重合せしめたパーフルオロアルキル基含有共重合体非水分散液を、30～60℃の温度範囲に於いて冷却速度5℃/分以上の速度で冷却する過程を有する様に冷却することを特徴とするパーフルオロアルキル基含有共重合体非水分散液の製造方法。

【請求項2】 非水分散媒が、溶解度パラメーター8～9の無極性非ハロゲン系有機溶剤である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 パーフルオロアルキル基含有アクリレート（I）および長鎖アルキル基含有（メタ）アクリレート（II）を必須成分として30℃以上で非水分散媒中で重合せしめる共重合体非水分散液の製造方法において、当該重合反応終了後、30℃～60℃の温度範囲に於て冷却速度5℃/分以上の速度で冷却する過程を有する様に冷却することを特徴とするパーフルオロアルキル基含有共重合体非水分散液の製造方法。

【請求項4】 パーフルオロアルキル基含有アクリレート（I）および長鎖アルキル基含有（メタ）アクリレート（II）を必須成分として重合せしめたパーフルオロアルキル基含有共重合体非水分散液を、30～60℃の温度範囲に於いて冷却速度5℃/分以上の速度で冷却する過程を有する様に冷却したパーフルオロアルキル基含有共重合体非水分散液からなる撥水撥油剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はフッ素系撥水撥油剤等に利用可能なパーフルオロアルキル基含有共重合体非水分散液の製造方法、詳しくは特定の非ハロゲン系溶剤に分散したパーフルオロアルキル基含有共重合体非水分散液の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 フッ素系撥水撥油剤としては、パーフルオロアルキル基含有アクリレートを構成単位とする種々の共重合体が利用可能であることが知られている。

【0003】 ところで、パーフルオロアルキル基含有アクリレートと、3-クロロ-2-ヒドロキシメタクリレート等の活性水素含有単量体との共重合体が液状フッ素化合物を分散媒とすることにより非水分散液となることが知られている（特開昭52-106386号公報）。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記公報に記載された非水分散液からなる撥水撥油剤は、撥水性が不十分であるとともに、風合い（柔軟性）も悪かった。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 そこで本発明者等は、これらの性能を改良された共重合体非水分散液からなる撥

水撥油剤として、上記した様な活性水素含有単量体に代えて長鎖アルキル基含有（メタ）アクリレートを用いて共重合体非水分散液を得たが、この分散液は安定性が悪いという欠点があることがわかった。

【0006】 さらに本発明者等は、上記問題点に鑑み安定性について鋭意検討したところ、長鎖アルキル基含有（メタ）アクリレート系共重合体の系では、熱時共重合体非水分散液を冷却する条件により、冷却された分散液の安定性が大きく変化するという現象を発見した。

【0007】 本発明者等は、上記知見に基づいて、非水分散媒に共重合体粒子をより安定的微分散させるためには、熱時分散液を急冷すればよいことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】 さらにハロゲン系溶剤が地球を取り巻くオゾン層を破壊することが確認され、地球環境保護の立場より使用が困難となってきたので、上記した共重合体がメチルクロロホルム、トリクロロトリフルオロエタン、テドラクロロジフルオロエタン等のハロゲン系溶剤以外の分散媒に分散できるか否かも併せて検討したところ、非水分散媒として用いる有機溶剤として、溶解度パラメーター8～9の無極性非ハロゲン系有機溶剤を用いても、安定性の優れた共重合体非水分散液が得られる事も見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】 即ち本発明は、パーフルオロアルキル基含有アクリレート（I）および長鎖アルキル基含有（メタ）アクリレート（II）を必須成分として重合せしめたパーフルオロアルキル基含有共重合体非水分散液を、30～60℃の温度範囲に於いて冷却速度5℃/分以上の速度で冷却する過程を有することを特徴とするパーフルオロアルキル基含有共重合体非水分散液の製造方法、及びパーフルオロアルキル基含有アクリレート（I）および長鎖アルキル基含有（メタ）アクリレート（II）を必須成分として重合せしめたパーフルオロアルキル基含有共重合体非水分散液を、30～60℃の温度範囲に於いて冷却速度5℃/分以上の速度で冷却する過程を有する様に冷却したパーフルオロアルキル基含有共重合体非水分散液からなる撥水撥油剤を提供するものである。

【0010】 本発明においては、重合反応終了後に得られる高温の共重合体溶液あるいは共重合体非水分散液を、特定の温度領域において急速に冷却することに特徴がある。

【0011】 本発明による製造方法によって共重合体非水分散液の微粒子化が達成され、極めて安定な非水分散液が形成される理由は未だ不明であるが、その一因としては、高温で微分散化した共重合体粒子が、共重合体の結晶化温度領域に長時間非水分散液にさらされることにより生ずる共重合体粒子の二次凝集が抑制されるためと推察される。従って、共重合体の結晶化温度を予め測定しておき、その結晶化温度付近での温度勾配が極めて大きくなる様、急激な速度で冷却を行うことにより、共重

合体粒子が結晶化温度領域に長時間留まらない様にすれば、二次凝集が抑制できる。逆に、上記した様な熱履歴を得なかった二次凝集した共重合体非水分散液でも、共重合体の結晶化温度を越える高温に加熱して、一旦二次凝集粒子を破壊して、再度二次凝集する以前に、即ち結晶化温度領域を短時間のうちに通過する様に、急冷してやれば同様の効果が得られる。

【0012】本発明に係る共重合体の結晶化温度は、その共重合体の単量体組成により異なるのは勿論であるが、通常30～60℃の範囲に存在する。この結晶化温度は、例えば示差熱分析等で測定可能である。冷却速度としては、5℃/分以上であることが好ましい。

【0013】本発明の製造方法では、上記技術思想のもと、共重合体非水分散液を、30～60℃の温度範囲全体又はその一部に於いて、冷却速度5℃/分以上の速度で冷却するという過程が含まれていればよい。

【0014】この過程の具体的な実施態様としては、例えば

(1) 非水分散媒たる有機溶剤中で、60℃を越える温度のアクリレート(I)と(メタ)アクリレート(I I)を必須成分とした共重合体溶液ないしは分散液を、60℃から30℃の温度範囲内の任意の温度区間はこれを冷却速度5℃/分以上の速度で冷却される過程を含む様に冷却する方法、

(2) 非水分散媒たる有機溶剤中で、60℃を越える温度のアクリレート(I)と(メタ)アクリレート(I I)を必須成分とした共重合体溶液ないしは分散液を冷却速度5℃/分よりも遅い速度で30℃未満に冷却し、再度60℃を越える温度又は30℃から60℃の温度範囲の任意の温度に加熱した後、30℃から60℃の温度範囲の任意の温度区間を冷却速度5℃/分以上の速度で冷却される過程を含む様に冷却する方法等がある。

【0015】(1)の例をとって具体的な冷却方法について説明するとすれば、

① 60℃を越える任意の温度から5℃/分以上の速度で冷却を開始し、常温までその速度で冷却する方法、

② 60℃を越える任意の温度から5℃/分以上の速度で冷却を開始し、60℃から30℃の間の任意の温度まで5℃/分以上の速度で冷却し、その任意の温度から常温まで5℃/分より遅い速度で冷却する方法、

③ 60℃を越える任意の温度から5℃/分以上の速度で冷却を開始し、30℃まで5℃/分以上の速度で冷却し、30℃から常温まで5℃/分より遅い速度で冷却する方法、

④ 60℃を越える任意の温度から5℃/分よりも遅い速度で冷却を開始し、60℃から30℃の間の任意の温度1まで5℃/分よりも遅い速度で冷却し、その任意の温度1から60℃から30℃の間の任意の温度2まで5℃/分以上の速度で冷却し、任意の温度2から常温まで5℃/分より遅い速度で冷却する方法、

⑤ 60℃を越える任意の温度から5℃/分よりも遅い速度で冷却を開始し、60℃から30℃まで5℃/分以上の速度で冷却し、30℃未満になったら常温まで5℃/分より遅い速度で冷却する方法、

⑥ 60℃を越える任意の温度から5℃/分よりも遅い速度で冷却を開始し、60℃から30℃の間の任意の温度1まで5℃/分よりも遅い速度で冷却し、その任意の温度1から常温まで5℃/分以上の速度で冷却する方法、

⑦ 60℃を越える任意の温度から5℃/分よりも遅い速度で冷却を開始し、60℃から30℃の間の任意の温度1まで5℃/分よりも遅い速度で冷却し、その任意の温度1から30℃まで5℃/分以上の速度で冷却し、30℃未満になったら5℃/分よりも遅い速度で冷却する方法、

等が挙げられる(図1参照)。

【0016】即ち、本発明に係わるパーフルオロアルキル基含有共重合体非水分散液は、有機溶剤にパーフルオロアルキル基含有アクリレート(I)及び長鎖アルキル基含有(メタ)アクリレート(I I)を必須成分としたモノマー類を溶解せしめ、アゾ化合物、有機過酸化物の如き各種重合開始剤、更には、紫外線あるいはγ線などの電離性放射線等の重合開始源の存在下、連鎖移動剤の存在下あるいは非存在下に共重合せしめることにより得られる高温の共重合体溶液あるいは共重合体非水分散液に、反応に使用した有機溶剤を添加する、あるいは未添加で、30℃～60℃の温度範囲に於て冷却速度5℃/分以上の速度で冷却される過程を含む様に冷却することにより容易に得られる[上記(1)の方法]。

【0017】勿論、上記(2)の方法の様に、反応終了後得られた高温の共重合体溶液あるいは共重合体非水分散液を本発明に係わらない冷却方法で常温まで冷却した後、再度該生成物を高温まで加熱し本発明の方法により冷却することによっても同等な共重合体非水分散液を得ることが可能であるが、作業性や製造コストの点より前者の方法がより好ましい。

【0018】本発明に係わるパーフルオロアルキル基含有アクリレート(I)としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えば次の一般式で表されるものが挙げられる。

【0019】



||

O

(但し、nは6、8、10、12、mは1～6である。)アクリレート(I)としては、具体例には例えば次の様なものが挙げられる。

【0020】 $\text{F}-1: \text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2$   
(n=5-11, nav=9)

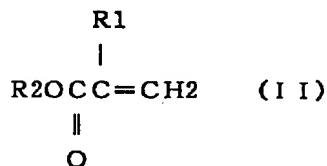
50  $\text{F}-2: (\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCCH}=\text{CH}_2$

F-3: CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCCH=CH<sub>2</sub>F-4: CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCCH=CH<sub>2</sub>

が挙げられる。

【0021】本発明に係る長鎖アルキル基含有(メタ)アクリレート(II)としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えば次の一般式で表わされるものが挙げられる。

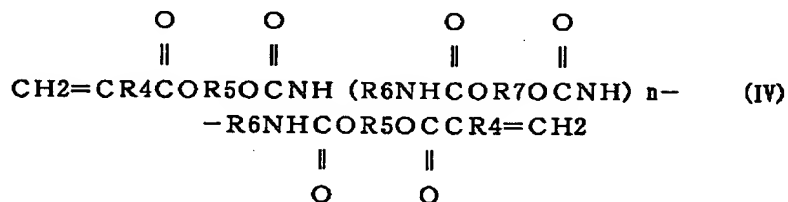
【0022】



(但し、R1は-H、-CH<sub>3</sub>、R2は炭素数14~24の直鎖状または分岐状アルキル基である。)

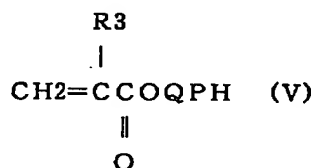
(メタ)アクリレート(II)としては、具体例には、例えばn-セチル(メタ)アクリレート、n-ステアリル(メタ)アクリレート、n-ベヘニル(メタ)アクリレート、iso-ステアリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。勿論、前記長鎖アルキル基含有(メタ)アクリレートを2種以上併用してもよい。

【0023】本発明に係る共重合体における、パーフルオロアルキル基含有アクリレート(I)と長鎖アルキル基含有(メタ)アクリレート(II)の共重合割合は、特に制限されるものではないが、非水分散液の安定性、撥水撥油性の点が重要であり、アクリレート(I)50~70重量部と、(メタ)アクリレート(II)10~50重量部とを必須成分として重合した共重合体であることが好ましい。



(式中、R4は水素原子またはメチル基、R5は2価のアルキレン基、R6は有機ジイソシアネートの残基、R7はポリエステルジオールの残基である。)

一般式(V)



(但し、R3は-H、-CH<sub>3</sub>、Qは2価の連結基、Pはエチレン性不飽和単量体の重合体部位である。)上記一般式における(V)におけるPとしては、例えばポリス

【0024】本発明により得られるパーフルオロアルキル基含有アクリレート及び長鎖アルキル基含有(メタ)アクリレートを必須成分とする共重合体の非水分散液をより安定な分散液とするため、或いは撥水撥油性として用いる場合において、撥水撥油性及び撥水撥油性の耐溶剤性等の耐久性を向上せしめる目的で、さらにブロックドポリイソシアネート基含有エチレン性不飽和単量体や、ウレタンジ(メタ)アクリレートに代表される多官能(メタ)アクリレート、数平均分子量1500~10000のエチレン性不飽和二重結合基を有する非官能性重合体からなるマクロモノマー等をも併用して重合して得られた共重合体も同様に使用できる。

【0025】この際のブロックドポリイソシアネート基含有エチレン性不飽和単量体やウレタンジ(メタ)アクリレートとしては、例えば次の様な一般式で表わされるものが挙げられる。

一般式(III)



(式中、R3は水素原子またはメチル基、Xは-OBO- (但し、Bはハロゲン原子またはアルキル基で置換されていてもよい炭素原子数2~10のアルキレン基) または-NH-、Yは芳香族ジイソシアネートのイソシアネート残基、Zはケトオキシムの水素残基である。)

一般式(IV)

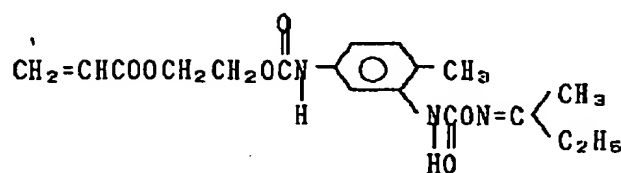
チレン(以下、PStとする)、スチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体等の芳香族ビニル系重合体や、ポリメチルメタアクリレート(以下、PMMAとする)、ポリブチルアクリレート(以下、PBAとする)、メチル(メタ)アクリレート-(メタ)アクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0026】一般式(III)で表されるブロックドイソシアネート基含有エチレン性不飽和単量体の具体例としては、例えば

【0027】

【化1】

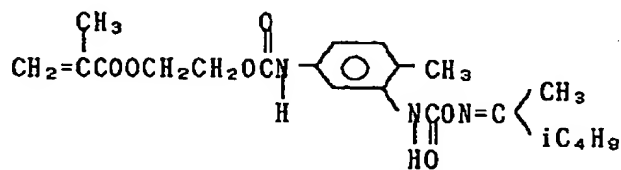
B-1 :



【0028】

\* \* 【化2】

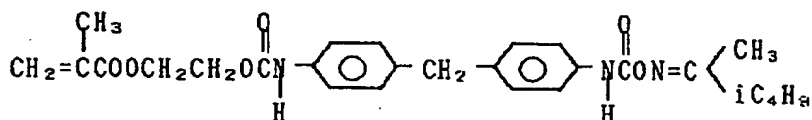
B-2 :



【0029】

※ ※ 【化3】

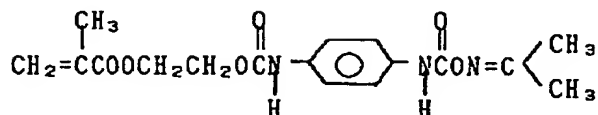
B-3 :



【0030】

【化4】

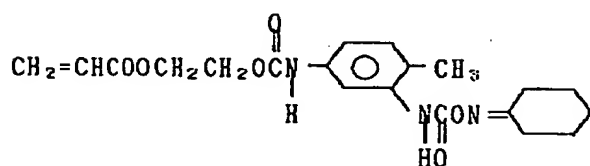
B-4 :



【0031】

【化5】

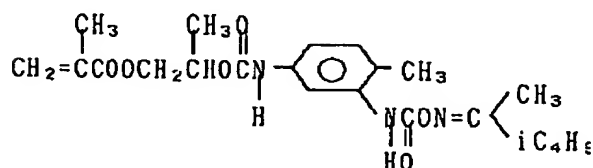
B-5 :



【0032】

【化6】

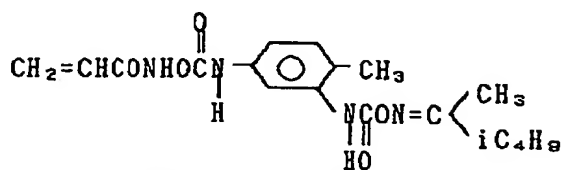
B-6 :



【0033】

【化7】

B-7 :



【0034】が挙げられる。一般式(IV)で表されるウレタンジ(メタ)アクリレートは、公知慣用のものがいずれも使用できるが、例えばポリエステルジオールと有機ジイソシアネート及び活性水素含有(メタ)アクリル酸エステルとの反応によって得られる2官能の重合性単量体が挙げられる。

【0035】ウレタンジ(メタ)アクリレートを製造する際に使用できるポリエステルジオールの具体例としては、例えばポリエチレンアジペート、ポリエチレンプロピレンアジペート、ポリエチレンブチレンアジペート、ポリジエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンセバケート、ポリブチレンセバケート、ポリヘキサメチレンアジペート等、有機ジイソシアネートの具体例としては、例えば4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等、活性水素含有(メタ)アクリル酸エステルの具体例としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシ(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

50 【0036】マクロモノマー(V)としては、具体的に

但し、PMMA:  $(CH_2C(CH_3)(COOCH_3))_n$

M-2:  $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH(OH)CH_2OOCCH_2S(PBA)H$

但し、PBA:  $(CH_2CH(COOC_4H_9))_n$

M-3:  $CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2(PSt)H$

但し、PSt:  $(CH_2CHC_6H_5)_n$

等が挙げられる。

【0037】本発明に係わる単量体(I)及び(II)を必須成分とした共重合体は、前記の単量体類の他に、撥水撥油性等目的に応じて非水分散液の安定性を損ねない範囲で他のエチレン性単量体を併用可能である。

【0038】この際に使用できる単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、酢酸ビニル、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*iso*-ブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-オクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、メチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、ポリジメチルシロキシル基含有(メタ)アクリレートやポリジフェニルシロキシル基含有(メタ)アクリレートの様なポリオルガノシロキシル基含有エチレン性不飽和単量体等が挙げられる。

【0039】これら単量体(I)~(III)と共重合可能なその他の単量体として、ポリオルガノシロキシル基含有エチレン性不飽和単量体をも併用して得た共重合体非水分散液も本発明の撥水撥油性剤として使用できる。この場合は、それを共重合しない基材に比べて、より風合い(柔軟性)に優れたものとする事ができる。

【0040】本発明で用いる分散媒たる有機溶剤としては、分散安定性とオゾン層への悪影響が極めて少ない点で、無極性でかつ溶解度パラメーターが8~9である非ハロゲン系有機溶剤であることが重要であり、この範囲の無極性非ハロゲン系有機溶剤ではオゾン層への悪影響の心配が極めて少ないのと同時に、安定な非水分散液を得ることができる。

【0041】この様な無極性非ハロゲン系有機溶剤とし

ベンゼン、メシチレン、トルエン、*o*-キシレン等が挙げられる。

【0042】勿論、本発明に使用する単量体類の該有機溶剤への溶解性を向上せしめる範囲内で他の有機溶剤を必要に応じて併用することも可能である。本発明の製造方法で得た非水分散液は、フッ素系撥水撥油性剤として利用され得る。被処理物の種類または調整形態などに応じて、任意の方法で被処理物に適応され得る。例えば、必要に応じて希釈を行ない浸漬塗布あるいはスプレー等の如き被覆加工の既知の方法で被処理物の表面に付着させ熱処理する方法が採用される。

【0043】この際の熱処理の条件は特に限定されるものではないが通常加熱オーブン中80~180℃で繊維を加熱すればよく、中でも80~120℃×30秒~3分で予備乾燥した後130~180℃×30秒~3分キュアリングすることが好ましい。

【0044】本発明の非水分散液は、特に限定なく種々の物品を単独で処理することができ撥水撥油性、防汚性等を付与することができる。例えば、繊維、紙、皮革、毛皮、プラスチックなどがある。而して、繊維としては、綿、麻、絹、羊毛などの天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレン等の合成繊維、レーヨン、アセテート等の半合成繊維、あるいはこれらの混紡・交織織物があげられる。また、本発明の非水分散液を樹脂溶液に添加し塗布あるいは成形することにより樹脂成分の撥水性、撥油性、防汚性、非粘着性、離型性、吸水防止性、潤滑性等の性能を改質することができる。

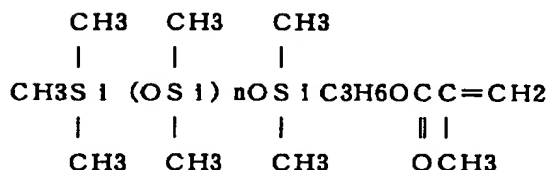
【0045】

【実施例】つぎに、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明するが、部および%は特に断わりのない限りはすべて重量基準であるものとする。又、用いた単量体は、上記発明の詳細な説明に示した呼称をそのまま援用した。

実施例1

ガラス製反応容器中(内容積500ml)に、F-3 39g、ステアрилメタクリレート 6g、B-1 3g、アロニックスM-1200〔東亜合成化学工業(株)製の粘度170000cps/50℃の無黄変型ポリエステルウレタンジアクリレート〕 3g、下記構造式のポリジメチルシロキサン鎖含有メタクリレート(分子量5000) 9g





ドデシルメルカプタン 0.2 g、トルエン 89.5 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.3 gを加え、窒素雰囲気下で撹拌しつつ70℃で10時間共重合反応せしめた(共重合組成A)。

【0046】反応終了後、70℃に維持しつつトルエン 250 gを加えた後、30℃/分の速度で30℃未満急冷し、その後は放冷することにより固型分濃度15%のやや可溶化された共重合体非水分散液を得た。得られた非水分散液の640 nmの透過率(非水分散媒への分散性の尺度であり、透過率が高い程、分散性に優れる)を製造条件と共に表-1に示した。

#### 実施例2

実施例1と同様な方法で重合反応をせしめた後、70℃に維持しつつトルエン250 gを加えた後、2℃/分の速度で50℃まで徐々に冷却し、次に12℃/分の速度で40℃まで急冷し、その後は放冷することにより固型分濃度15%のやや可溶化された共重合体非水分散液を得た。得られた非水分散液の640 nmの透過率及び製造条件を表-1に示した。

#### 実施例3

実施例1と同様な方法で重合反応をせしめた後、70℃に維持しつつトルエン250 gを加えた後、32℃/分の速度で50℃まで急冷し、その後は放冷することにより固型分濃度15%のやや可溶化された共重合体非水分散液を得た。得られた非水分散液の640 nmの透過率及び製造条件を表-1に示した。

#### 実施例4

実施例1と同様な方法で重合反応をせしめた後、70℃に維持しつつトルエン250 gを加えた後、2℃/分の速度で40℃まで徐々に冷却し、次に20℃/分の速度で25℃まで急冷することにより固型分濃度15%のやや可溶化された共重合体非水分散液を得た。得られた非水分散液の640 nmの透過率及び製造条件を表-1に示した。

#### 比較例1

実施例1と同様な方法で重合反応をせしめた後、70℃に維持しつつトルエン250 gを加えた後、2℃/分の

速度で30℃まで徐々に冷却し、その後は放冷して、固型分濃度15%の乳白色の共重合体非水分散液を得た。得られた非水分散液の640 nmの透過率及び製造条件を表-1に示した。

#### 比較例2

反応温度を80℃とした以外は実施例1と同様な方法で重合反応をせしめた後、80℃に維持しつつトルエン250 gを加えた後、27℃/分の速度で急冷し、次に60℃から2℃/分の速度で徐々に30℃まで冷却し、その後は放冷して、固型分濃度15%の乳白色の共重合体非水分散液を得た。得られた非水分散液の640 nmの透過率及び製造条件を表-1に示した。

#### 実施例5及び比較例3

ステアリルメタクリレートに代わりにステアリルアクリレートを使用する以外は実施例1と同様な方法で重合反応し(共重合組成B)希釈した後、本発明に係わる冷却方法(実施例5及び実施例6)及び本発明に係わらない冷却方法(比較例3)で70℃から30℃まで冷却し、その後は放冷して非水分散液を得た。得られた非水分散液の640 nmの透過率及び製造条件を表-1に示した。

#### 実施例7及び比較例4

ガラス製反応容器中(内容積500 ml)に、F-1 39 g、ステアリルアクリレート 15 g、B-1 3 g、アロニックスM-1200 3 g、ドデシルメルカプタン 0.2 g、o-キシレン 89.5 g、アゾビスイソブチロニトリル 0.3 gを加え、窒素雰囲気下で撹拌しつつ70℃で10時間共重合反応せしめた。(共重合組成C) 反応終了後、70℃に維持しつつトルエン250 gを加えた後、本発明に係わる冷却方法(実施例7)及び本発明に係わらない冷却方法(比較例4)で70℃から30℃まで冷却し非水分散液を得た。得られた非水分散液の640 nmの透過率及び製造条件を表-1に示した。

#### 【0047】

#### 【表1】

表-1

	共重合組成	溶剤	急冷処理温度範囲	冷却所用時間	冷却速度	透過率(%)
実施例 1	共重合組成 A	トルエン	70℃→30℃	1分20秒	30℃/分	78-
実施例 2	共重合組成 A	トルエン	50℃→40℃	50秒	12℃/分	70
実施例 3	共重合組成 A	トルエン	70℃→50℃	38秒	32℃/分	65
実施例 4	共重合組成 A	トルエン	40℃→25℃	45秒	20℃/分	75
比較例 1	共重合組成 A	トルエン	70℃→30℃	20分	2℃/分	47
比較例 2	共重合組成 A	トルエン	80℃→60℃	45秒	27℃/分	50
実施例 5	共重合組成 B	トルエン	70℃→30℃	1分20秒	30℃/分	70
実施例 6	共重合組成 B	トルエン	70℃→30℃	5分	8℃/分	64
比較例 3	共重合組成 B	トルエン	70℃→30℃	20分	2℃/分	40
実施例 7	共重合組成 C	オーキシレン	70℃→30℃	2分	20℃/分	85
比較例 4	共重合組成 C	オーキシレン	70℃→30℃	30分	1℃/分	55

【0048】第1表からわかる通り本発明の冷却方法を採用することにより高度な撥水撥油性を維持しつつ、非水分散液粒子の微粒子化がはかれ高度な安定性を有するパーフルオロアルキル基含有共重合体非水分散液が容易に得られることがわかる。

【0049】本発明による製造方法によって共重合体非水分散液の微粒子化が達成される理由は未だ不明であるが、共重合体の結晶化温度領域に長時間非水分散液がさ

らされることにより生ずる粒子の二次凝集が抑制されるためと推察される。

【0050】実施例及び比較例で得られた各共重合体非水分散液をミネラルターベンで希釈して固形分濃度 0.5%の処理浴を調整した後、ポリエステル繊維及びナイロンタフタを該処理浴に5秒間浸漬しマングルにより絞り、ウェットピックアップを40%とした。次いで、100℃×2分間乾燥し、170℃×30秒間キュアす

ることにより撥水撥油処理した。かくして得られた処理布の撥水撥油性を測定したところ、いずれも撥水性：100+で撥油性：6であった。

#### 【0051】

【発明の効果】本発明の製造方法は、非水分散媒中で共重合体がその結晶化温度領域に長時間さらされない様に急冷するので、二次凝集していない共重合体粒子が微粒子化した状態で分散した、高度な安定性を有するパーフルオロアルキル基含有共重合体非水分散液が得られるという格別顕著な効果を奏する。

【0052】更に、請求項2の本発明の方法により得られた非水分散液は、さらに従来のハロゲン系溶剤を用いた場合に懸念されるオゾン層の破壊が懸念されないという格別顕著な効果を奏する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明における冷却形態を示す図である。

#### 【符号の説明】

波線 5℃/分以上の速度で冷却する工程

実線 5℃/分より遅い速度で冷却する工程

- ① 60℃を越える任意の温度から5℃/分以上の速度で冷却を開始し、常温までその速度で冷却する方法
- ② 60℃を越える任意の温度から5℃/分以上の速度で冷却を開始し、60℃から30℃の間の任意の温度まで5℃/分以上の速度で冷却し、その任意の温度から常温まで5℃/分より遅い速度で冷却する方法

③ 60℃を越える任意の温度から5℃/分以上の速度で冷却を開始し、30℃まで5℃/分以上の速度で冷却し、30℃から常温まで5℃/分より遅い速度で冷却する方法

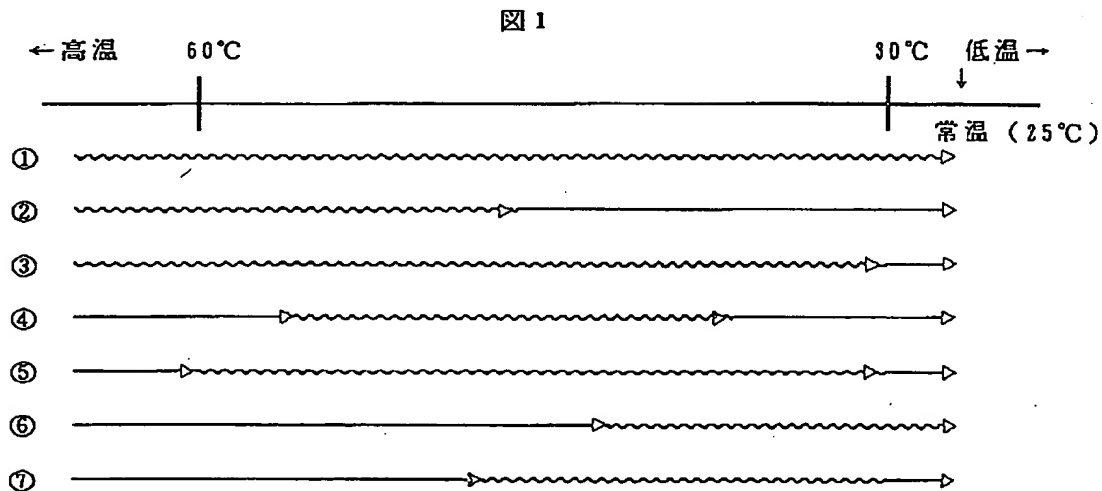
④ 60℃を越える任意の温度から5℃/分より遅い速度で冷却を開始し、60℃から30℃の間の任意の温度1まで5℃/分より遅い速度で冷却し、その任意の温度1から60℃から30℃の間の任意の温度2まで5℃/分以上の速度で冷却し、任意の温度2から常温まで5℃/分より遅い速度で冷却する方法

⑤ 60℃を越える任意の温度から5℃/分より遅い速度で冷却を開始し、60℃から30℃まで5℃/分以上の速度で冷却し、30℃未満になったら常温まで5℃/分より遅い速度で冷却する方法

⑥ 60℃を越える任意の温度から5℃/分より遅い速度で冷却を開始し、60℃から30℃の間の任意の温度1まで5℃/分より遅い速度で冷却し、その任意の温度1から常温まで5℃/分以上の速度で冷却する方法

⑦ 60℃を越える任意の温度から5℃/分より遅い速度で冷却を開始し、60℃から30℃の間の任意の温度1まで5℃/分より遅い速度で冷却し、その任意の温度1から30℃まで5℃/分以上の速度で冷却し、30℃未満になったら5℃/分より遅い速度で冷却する方法

【図1】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**